

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-295293

(43) 公開日 平成7年(1995)11月10日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G	9/087			
	9/08			
			G 0 3 G	9/ 08
				3 3 1
				3 7 1
				3 7 4
			審査請求	未請求 請求項の数4 F D (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平6-109098

(22) 出願日 平成6年(1994)4月26日

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 ▲瀧▼口 剛

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72) 発明者 岡戸 謙次

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72) 発明者 鶴飼 俊幸

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 豊田 善雄 (外1名)

(54) 【発明の名称】 非磁性一成分用トナー

(57) 【要約】

【目的】 弾性ブレードあるいは弾性ローラーを用いた現像方法において安定した画像を、環境に左右されることなく長期にわたって得ることができる非磁性一成分用トナーを提供することにある。

【構成】 結着樹脂と着色剤を含有するトナーの結着樹脂が、(a) インフタル酸、テレフタル酸及びその誘導体より選ばれた2価の芳香族系酸成分、(b) トリメリット酸及びその誘導体より選ばれた3価の芳香族系酸成分、(c) ドデセルコハク酸、オクチルコハク酸及びその無水物より少なくとも選ばれた2価の酸成分、及び

(d) プロポキシ化、又は／及びエトキシ化したエーテル化ジフェノール成分を少なくとも含有する単量体組成物から生成されたポリエステル樹脂を含有し、該ポリエステル樹脂の水酸基価が10～20であり、M<sub>w</sub>が13000～20000であり、M<sub>n</sub>が5000～8000であり、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>が2～3.5であり、T<sub>g</sub>が55℃以上80℃以下であり、該トナーが少なくとも表面を疎水化処理された酸化チタンが添加されていることを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 現像剤担持体と対向して弾性体から成るブレードあるいはローラーが当接されている乾式非磁性一成分現像装置に用いられる、少なくとも着色剤及び結着樹脂を含有するトナーにおいて、該結着樹脂が、下記成分

(a) イソフタル酸、テレフタル酸及びその誘導体より選ばれた 2 価の芳香族系酸成分 (a) を全モノマー量の 25~35mol%, (b) トリメリット酸及びその誘導体より選ばれた 3 価の芳香族系酸成分 (b) を全モノマー量の 2~4mol%, (c) ドデセニルコハク酸、オクチルコハク酸及びその無水物より少なくとも選ばれた 2 価の酸成分 (c) を全モノマー量の 12~18mol%, (d) プロポキシ化、又はノ及びエトキシ化したエーテル化ジフェノール成分 (d) を全モノマー量の 45~60mol%, を少なくとも含有する単量体組成物から生成されたポリエステル樹脂を含有し、該ポリエステル樹脂の水酸基価が 10~20 であり、重量平均分子量が 13000~20000 であり、数平均分子量が 5000~8000 であり、重量平均分子量 (Mw) / 数平均分子量 (Mn) の比が 2~3.5 であり、T<sub>g</sub> が 55℃以上 80℃以下であり、該トナーが、少なくとも表面を疎水化処理された酸化チタンが添加されていることを特徴とする非磁性一成分用トナー。

【請求項 2】 前記酸化チタンが、水系中で表面処理されたアナターゼ型あるいはルチル型いずれかの酸化チタンであることを特徴とする請求項 1 に記載のトナー。

【請求項 3】 前記酸化チタンが、0.1~40 重量部のケイ素化合物で表面処理されたアナターゼ型あるいはルチル型いずれかの酸化チタンであることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のトナー。

【請求項 4】 前記酸化チタンが、平均粒径 0.01~0.2μm、疎水化度が 40~80%、400nm における光透過率が 40%以上であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載のトナー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷等における静電荷像を現像するための非磁性一成分用トナーに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 静電手段によって光導電材料の表面に像を形成し現像することは従来周知である。

【0003】 即ち米国特許第 2,297,691 号明細、特公昭 42-23910 号公報及び特公昭 43-24748 号公報等、多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電氣的潜像を形成し、次いで該潜像上にトナーと呼ばれる極く微細に粉碎された検電材料を付着させることに

よって静電潜像に相当するトナー像を形成する。

【0004】 次いで必要に応じて紙の如き画像支持体表面にトナーを転写した後、加熱、加圧或は溶剤蒸気などにより定着し複写物を得るものである。また、トナー画像を転写する工程を有する場合には、通常残余のトナーを除去するための工程が設けられる。

【0005】 こういった電子写真法等に適用される現像方法としては、大別して乾式現像法と湿式現像法とがある。前者は、さらに二成分系現像剤を用いる方法と一成分系現像剤を用いる方法に分けられる。

【0006】 近年、電子写真法を用いた複写機あるいはプリンター本体が小型化され、それに伴ない現像器の小型化が容易である一成分系トナーの普及が著しい。特に、モノカラー電子写真からフルカラー電子写真への展開が急速に進みつつあり、トナー中に磁性体を含まない非磁性一成分系トナーの検討および実用化も大きくなされている。

【0007】 このようなカラートナーにおいては、下記に示すような特性が強く望まれている。

(1) 定着したトナーは、光に対して乱反射して、色再現を妨げることをないように、トナー粒子の形が判別出来ないほどのほぼ完全溶融に近い状態となることが必要である。

(2) そのトナー層の下にある異なった色調のトナー層を妨げない透明性を有する着色トナーでなければならない。

(3) 構成する各トナーはバランスのとれた色相及び分光反射特性と十分な彩度を有しなければならない。

【0008】 こういった乾式一成分トナーを用いる現像装置において、現像剤の現像剤担持体への均一な薄層コートを行ない、トナーに安定した帯電を付与せしめることは、環境変動やプリント枚数によらず安定した画像を提供するために極めて重要な技術であるとされている。また、近年、電子写真複写機等画像形成装置が広く普及するに従い、その用途も多種多様に広がり、その画像品質への要求も厳しくなっている。一般の書類、物の如き画像の複写では、微細な文字に至るまで、つぶれたり、とぎれたりすることなく、極めて微細且つ忠実に再現することが求められている。また、最近、デジタルな画像信号を使用している電子写真プリンターの如き画像形成装置では、潜像は一定電位のドットが集まって形成されており、ベタ部、ハーフトーン部およびライト部はドット密度をかえることによって表現されている。ところが、トナー粒子のもつ帯電量が不十分な場合、ドットに忠実にトナー粒子がのらず、ドットからトナー粒子がはみ出した状態では、デジタル潜像の黒部と白部のドット密度の比に対応するトナー画像の階調性が得られないという問題点がある。さらに、画質を向上させるためには、ドットサイズを小さくして解像度を向上させる場合には、微小なドットから形成される潜像の再現性がさら

に困難になり、解像度及び階調性の悪化を招き、シャープネスさに欠けた画像となる傾向がある。

【0009】また、初期においては、良好な画質であるが、コピーまたはプリントアウトをつづけているうちに、画質が劣悪化してゆくことがある。この現象は、コピーまたはプリントアウトをつづけるうちに、現像されやすいトナー粒子のみが先に消費され、現像機中に、現像性の劣ったトナー粒子が蓄積し残留することによって起こると考えられる。

【0010】こういった現象は、現像剤担持体との摩擦運動が少なく十分な帯電量を持ちにくい非磁性一成分トナーの場合に特に著しく見られる。

【0011】そこで近年、スリーブ表面に対し弾性を有する金属ブレードかゴムブレードあるいはローラーを当接させることによりトナーコート量の規制を行ない、かつトナーに安定した帯電を付与せしめる方法が用いられている。この方法によれば、スリーブ、トナー粒子、弾性体の接触部においてトナー粒子へ積極的に摩擦帯電を付与せしめ、比較的安定したトリボ付与が可能である。

【0012】しかしながら、この方法においては、スリーブ、トナー粒子、弾性体の接触部において弾性体の押し当てによりトナーに圧力的負荷がかかるため、この現像装置を高温下に放置した場合トナーが弾性体あるいはスリーブ上に融着してしまい、弾性体あるいはスリーブ上でのこの融着部位における正常な帯電が阻害されてしまい画像が乱れてしまう。さらに場合によっては弾性体とスリーブが融着トナーにより接着してしまい、スリーブの回転が不可能となってしまう。

【0013】大きな圧力的負荷を要する非磁性一成分現像方法の場合、特にこの現象が起こりやすい。

【0014】加えて近年、複写機あるいはプリンターの高速化が要求され、その解決策として感光体やスリーブの回転速度の上昇が行なわれているが、ブレードあるいはローラーとトナーとの摺擦による発熱量が大きくなり、そのため従来使用されているフルカラー用シャープメルトのトナーを用いた場合は常温での使用時においてもトナー融着が発生してしまうことがある。さらに、トナーに含有される外添剤が摺擦により埋め込まれやすくなり、耐久時における画像劣化が促進されてしまう。

【0015】一方、トナーに電荷制御剤あるいは流動性付与剤を添加することによってトナーをさらに迅速に帯電させ、かつさらなる高画質を得ることが可能となる。例えば、シリカなどの金属酸化物を添加することによりトナーに高い流動性及び帯電量を付与することができる。

【0016】しかしながら、シリカなどのように添加剤自身の帯電に環境安定性がない場合添加されたトナー自身の帯電にも環境安定性が乏しく、限られた環境でしか高画質が得られない。

【0017】特にカラートナーの場合は、磁性体やカー

ボンブラック等の導電性物質を含まないので、帯電をリークする部分がなく一般に帯電電量が大きくなる傾向にあり、帯電性能の高いポリエステル系バインダーを使用したときに上述した問題がより顕著である。

【0018】このような観点から多くの結着樹脂に関する検討がなされているが、未だ上記の特性を全て満足するトナーは開発されていない。今日当該技術分野においてはポリエステル系の樹脂がカラー用結着樹脂として多く用いられているが、ポリエステル系樹脂からなるトナーは一般に温湿度の影響を受け易く、低湿下での帯電量過大、高湿下での帯電量不足といった問題が起こり、広範な環境においても安定した帯電量を有するカラートナーの開発が急務とされている。

【0019】そこで近年、流動性付与能が高く、添加剤自身の帯電の環境安定性に優れた酸化チタン微粒子が検討されるようになってきた。

【0020】これまでに、疎水化酸化チタンをトナーに含有する例として、特開昭59-52255号公報にアルキルトリアルコキシシランで処理した酸化チタンを含有するトナーが提案されているが、酸化チタンの添加により、確かに電子写真諸特性は向上しているものの、酸化チタンの表面活性は元来小さく処理の段階で合一粒子が生じたり、疎水化が不均一であったり、必ずしもフルカラートナーに適用した場合満足のいくものではなかった。

【0021】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記の問題点を解決し、弾性ブレードあるいは弾性ローラーを用いた現像方法において安定した画質の画像を、環境に左右されることなく長期にわたって得ることができる非磁性一成分トナーを提供することにある。

【0022】

【課題を解決するための手段及び作用】現像剤担持体と対向して弾性体から成るブレードあるいはローラーが当接されている乾式非磁性一成分現像装置に用いられる、少なくとも着色剤及び結着樹脂を含有するトナーにおいて、該結着樹脂が、下記成分

(a) イソフタル酸、テレフタル酸及びその誘導体より選ばれた2価の芳香族系酸成分 (a) を全モノマー量の25~35mol%、(b) トリメリット酸及びその誘導体より選ばれた3価の芳香族系酸成分 (b) を全モノマー量の2~4mol%、(c) ドデセニルコハク酸、オクチルコハク酸及びその無水物より少なくとも選ばれた2価の酸成分 (c) を全モノマー量の12~18mol%、(d) プロポキシ化、又はノ及びエトキシ化したエーテル化ジフェノール成分 (d) を全モノマー量の45~60mol%、を少なくとも含有する単量体組成物から生成されたポリエステル樹脂を含有し、該ポリエステル樹脂の水酸基価が10~20であり、重量平均分子量が13000~20000であり、数平均分子量が5

000~8000であり、重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn)の比が2~3.5であり、該トナーのT<sub>g</sub>が55℃以上80℃以下で、より好ましくは60℃以上75℃以下であり、該トナーが、特定の表面処理を施され特定の物性値を持つ酸化チタンが添加されていることで、前述の問題点を全て解決することができる。

【0023】ここで、本願中の現像装置構成において、T<sub>g</sub>が55℃未満のトナーを用いた場合、先述したようなトナー融着が発生しやすい。一方、T<sub>g</sub>が80℃を超えるトナーを用いた場合、トナーの定着性が悪くなり、特にフルカラートナーとして用いた場合混色性が悪くなる。

【0024】さらに、前述した組成のポリエステル樹脂を用いることにより、トナー融着を起こさずかつその熱特性により耐オフセット性の優れた定着画像が得られる。

【0025】特にフルカラー用トナーとして用いた場合、色再現性および混色性の優れたフルカラー画像を得ることができる。

【0026】本発明において前記のポリエステル樹脂を用いることにより好ましい特性が得られる理由としては以下のように推察している。

【0027】(i) 架橋モノマー成分であるトリメリット酸を、2価の酸成分1分子及び2価のアルコール成分の1分子縮合体が20~30単位、繰り返した線状縮合体鎖中に規則的にせいぜい1分子導入し、弱い架橋を形成する。そして、その弱い架橋ではあるが、ポリエステル中の縮合体全体を一つの3次元ポリマーとして構成する。これは単なる線状ポリエステルの混合物によるよりは、はるかに耐摩擦特性が向上する。しかし、本発明の架橋レベルはポリエステル樹脂の熱による容易な可動性を妨げない範囲内でもある。

【0028】(ii) ソフトセグメントを有する2価の酸成分のその組成及び量を極めて限定することにより、特にフルカラー用トナーとして用いた場合、混色性、色再現性の良いフルカラー画像が得られかつ、耐摩擦特性に悪影響が生じないようにせしめている。特徴(i)における弱い架橋縮合体中で、架橋酸成分の量と該酸成分の量は自ずとバランスを保つように決定され、多すぎると異常なシャープメルト性を発生し、また、少なすぎると画像の光沢性や彩度の低下が見られる。

【0029】本発明においては、3価のカルボン酸を必須成分として使用しながら、分子量分布を通常の架橋結着樹脂より狭く(Mw/Mn=2~3.5、好ましくは2.0~3.0)することにより上記効果を達成し得る。

【0030】(iii) その他の2価の酸成分をイソフタル酸もしくはテレフタル酸とし、極力、ポリマーの粘性を低下させずに弾性を有する組成を選択している。これに対し、脂肪族系の酸成分に変更すると分子鎖がリニ

アで、かつ長鎖となるため、熱により分子鎖が可動しやすくなり、ポリマーとしては粘性的挙動をより示すこととなり、摺擦によりスリーブやブレードあるいはローラーへのトナー融着が発生しやすくなる。

【0031】(iv) 本発明のポリエステル樹脂の製造条件を従来と変更し、樹脂の分子量分布を出来る限り、シャープで狭い分布となるように特に調整している。ポリエステル中の縮合体の分子鎖の分布を狭い範囲で均一化せしめることは、トナーにおける定着性と耐摩擦特性を両立せしめる上で重要なことである。すなわち、分子量の小さい分子鎖の短い縮合体は加熱によってたやすく、分子主鎖が動き、逆に高分子量の分子鎖の長い縮合体は、その熱エネルギーではほとんど動かない。そのアンバランスがポリエステル樹脂中で存在すると、該樹脂を用いたトナーが摺擦時の加熱により、低分子の縮合体がすみやかに溶解し、トナー融着を起こしてしまう。

【0032】一方、高分子量成分が多くなると定着性が大きく低下してしまう。

【0033】それゆえ、比較的シャープメルト性を有しつつ、かつ、トナーを構成するポリエステル樹脂の分子間凝集を高めるために、重量平均分子量と数平均分子量の比をできるだけ小さくすることが必要である。

【0034】(v) 特徴(iv)においては、ポリエステル樹脂の製造条件の変更は、分子量分布の制御にとって不可欠であることは述べたが、さらに、水酸基価の値をある範囲に収めるためにもこの製造条件は必要である。水酸基価は樹脂の水和性の目安となり、トナーの帯電性を左右する重要な因子であり、該値が大きすぎても小さすぎても好ましい帯電特性が得られない。

【0035】この水酸基価の値は、本発明のポリエステル樹脂を構成するその組成と製造条件によってのみ決定される。しかるにトナーの定着性と耐摩擦特性と帯電特性の全てを成立するためには、(i)~(iv)の諸条件を満足していなければならない。

【0036】本発明のモノマー組成等は一見従来技術と類似していると見ることが出来るが、本発明の真のねらい、及び達成した技術到達点は、従来のポリエステル樹脂、及びトナーでは達成し得なかったものである。

【0037】それゆえ本発明において、モノマー成分、組成比、及び諸物性は本発明が開示した以外の範囲では、本発明の目的は達成することは極めて困難である。

【0038】但し、前記の構成から成るポリエステル樹脂であってもT<sub>g</sub>が55℃未満のものではトナー化して用いた場合前述したようなトナー融着が発生しやすく、T<sub>g</sub>が80℃よりも高いものではトナー化して用いた場合やはり優れた定着性が得られにくい。

【0039】従って、ポリエステル樹脂としてはT<sub>g</sub>が55℃以上80℃以下のものが好ましい。

【0040】さらに該トナーに、特定の表面処理を施され特定の物性値を持つ酸化チタンを添加することによ

り、画像特性及び帯電特性の環境安定性が非常に優れたトナーを得ることができることを見出した。

【0041】酸化チタン微粒子は原料コスト、製造設備の点で乾式製造法よりも湿式製造法が好ましく、その際水系中で生成した酸化チタン微粒子にそのまま水系中で疎水化処理を施すことにより、細かい一次粒径のまま疎水化度が高くトナーに外添した場合高い流動性を与える酸化チタン微粒子が得られる。

【0042】酸化チタンは、不定形であるアナターゼ型あるいは針状形であるルチル型のいずれの構造のものでも良い。

【0043】処理剤としては、ケイ素化合物が高い疎水化度を得られる点で特に好ましい。

【0044】その処理量は、酸化チタン100重量部に対して0.1～40重量部、好ましくは1～35重量部とし、疎水化度を40～80%、好ましくは50～80%にすれば良い。すなわち、疎水化度は40%より小さいと、高湿下での長期放置による帯電低下が大きく、ハード側での帯電促進の機構が必要で装置の複雑化となり、また疎水化度が80%を超えると、酸化チタン自身の帯電コントロールが難しくなり、結果として低湿下でトナーがチャージアップしてしまう。

【0045】またその粒径は流動性付与の点から0.01～0.2 $\mu$ mが良い。粒径が0.2 $\mu$ mより大きいと流動性不良によるトナー帯電が不均一となり、結果としてトナー飛散、カブリが生じてしまう。また0.01 $\mu$ mより小さいとトナー表面に埋め込まれやすくなり、トナー劣化が早く生じてしまい耐久性が逆に低下してしまう。この傾向は、本発明に用いられるシャープメルト性のカラートナーにおいてより顕著である。

【0046】本発明において酸化チタンの処理方法としては水系中で酸化チタンを機械的に一次粒子径となるように分散しながら処理剤を水系中に添加し、処理する方法が効果的であり、溶剤を使用しない点でも好ましい。

【0047】さらに本発明においては、処理された酸化チタンが固型分濃度0.1%でエタノール溶媒に分散させた際の400nmの光長における光透過率が40%以上であることも一つの特徴である。

【0048】すなわち、本発明の酸化チタンをフルカラートナーとして使用した場合、可視光における透過性が悪いと、OHPの投影像にかげりが生じ鮮明なものが得られない。

【0049】なお、本発明における透過率の測定は島津製作所製UV2200で行った。

【0050】また、トナーを重量平均粒径5～10 $\mu$ mと小粒径化した場合にも本発明の酸化チタンは好適である。トナーを小粒径化すると重量あたりの表面積が増大し、摺擦による過剰帯電を生じやすくなる。これに対して帯電を制御し、流動性を付与できる酸化チタン微粒子の効果は大きい。

【0051】本発明において用いられるポリエステル樹脂を構成するモノマーとして、好ましいエーテル化ジフェノールはエーテル化ビスフェノールである。好ましいエーテル化ビスフェノールはエトキシ化又はプロポキシ化されたものであり、ビスフェノール1モルあたり2ないし3モルのオキシエチレン又はオキシプロピレンを有したものである。

【0052】例えば、ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンである。

【0053】本発明のトナーに用いられる着色剤としては、カーボンブラック、チタンホワイトやその他あらゆる顔料及び／又は染料を用いることができる。

【0054】例えば本発明のトナーをカラートナーとして使用する場合には、染料としては、C. I. ダイレクトレッド1、C. I. ダイレクトレッド4、C. I. アシッドレッド1、C. I. ベーシックレッド1、C. I. モーダントレッド30、C. I. ダイレクトブルー1、C. I. ダイレクトブルー2、C. I. アシッドブルー9、C. I. アシッドブルー15、C. I. ベーシックブルー3、C. I. ベーシックブルー5、C. I. モーダントブルー7、C. I. ダイレクトグリーン6、C. I. ベーシックグリーン4、C. I. ベーシックグリーン6等がある。顔料としては、黄鉛、カドミウムイエロー、ミネラルファストイエロー、ネーブルイエロー、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、パーマネントイエローNCG、タートラジンレーキ、赤口黄鉛、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGT R、ピラズロンオレンジ、ベンジジンオレンジG、カドミウムレッド、パーマネントレッド4R、ウオッチングレッドカルシウム塩、エオシンレーキ、ブリリアントカーミン3B、マンガン紫、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、ファーストスカイブルー、インダンスレンブルーBC、クロムグリーン、酸化クロム、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーンG等がある。

【0055】また、本発明のトナーをフルカラー用トナーとして使用する場合には、次の様なものが挙げられる。

【0056】マゼンタ用着色顔料としてはC. I. ピグメントレッド1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、21、22、23、30、31、32、37、38、39、40、41、48、49、50、51、52、53、54、55、57、58、60、63、64、68、81、83、87、88、89、90、112、114、122、123、163、20

2, 206, 207, 209; C. I. ピグメントバイオレット19; C. I. パットレッド1, 2, 10, 13, 15, 23, 29, 35などが挙げられる。

【0057】顔料単独使用でもかまわないが、染料と顔料と併用してその鮮明度を向上させた方がフルカラー画像の画質の点からより好ましい。

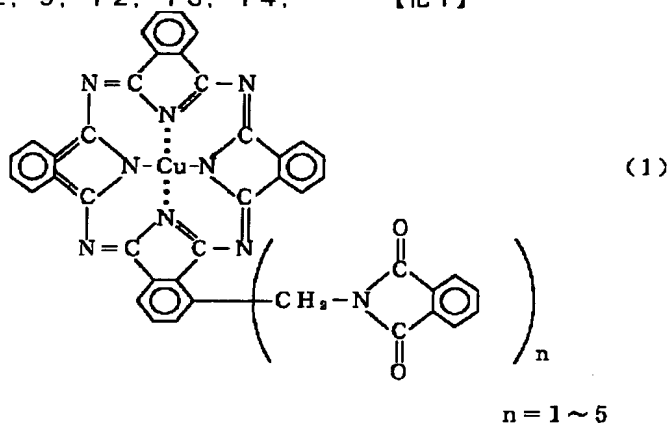
【0058】マゼンタ用染料としては、C. I. ソルベントレッド1, 3, 8, 23, 24, 25, 27, 30, 49, 81, 82, 83, 84, 100, 109, 121; C. I. ディスパーズレッド9; C. I. ソルベントバイオレット8, 13, 14, 21, 27; C. I. ディスパーズバイオレット1などの油溶染料、C. I. ベーシックレッド1, 2, 9, 12, 13, 14,

15, 17, 18, 22, 23, 24, 27, 29, 32, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40; C. I. ベーシックバイオレット1, 3, 7, 10, 14, 15, 21, 25, 26, 27, 28などの塩基性染料が挙げられる。

【0059】シアン用着色顔料としては、C. I. ピグメントブルー2, 3, 15, 16, 17; C. I. パットブルー6; C. I. アシッドブルー45又は(1)式で示される構造を有するフタロシアニン骨格にフタルイミドメチル基を1~5個置換した銅フタロシアニン顔料などである。

【0060】

【化1】



【0061】イエロー用着色顔料としては、C. I. ピグメントイエロー1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 23, 65, 73, 83; C. I. パットイエロー1, 3, 20などが挙げられる。

【0062】着色剤の使用量は結着樹脂100重量部に対して、0.1~60重量部、好ましくは0.5~50重量部である。

【0063】また、本発明におけるトナーは、負帯電性、正帯電性を限定するものではないが、負帯電性トナーをつくる場合は、負荷電特性を安定化させる目的で荷電制御剤を添加してもかまわない。負荷電制御剤としては、例えば前述したアゾ系金属錯体、アルキル置換サリチル酸の金属錯体や、フェノール系樹脂、ポリメタクリル酸、スチレンとアクリル酸又はメタクリル酸の共重合体、マレイン酸付加スチレン-ブタジエン共重合体などの様にカルボキシル基を含有する樹脂、ポリエステルの

様に縮重合してポリマー末端にカルボキシル基又は-OH基を有する樹脂などが挙げられる。

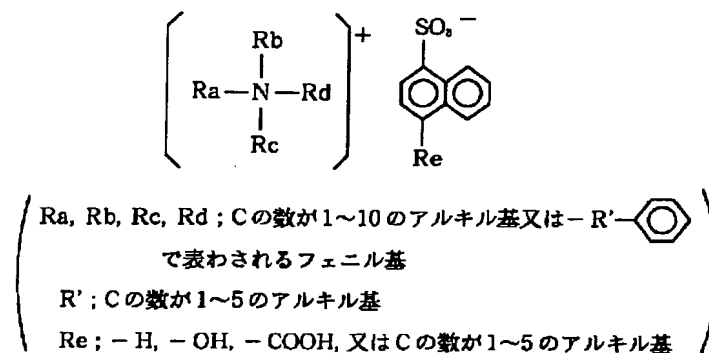
【0064】正帯電性のトナーをつくる場合には、正帯電性を示す荷電制御剤として、ニグロシンやトリフェニルメタン系化合物、ローダミン系染料、ポリビニルピリジンなどを用いてもかまわない。また、カラートナーをつくる場合においては、正帯電性を示すメタクリル酸ジメチルアミノメチルなどの含アミノカルボン酸エステル類をモノマーとして0.1~40mol%、好ましくは1~30mol%含有させた結着樹脂を用いるか、あるいは、トナーの色調に影響を与えない無色又は淡色の正荷電制御剤を用いてもかまわない。

【0065】正荷電制御剤としては、例えば構造式(A)、(B)で示される四級アンモニウム塩などが挙げられる。

【0066】

【化2】

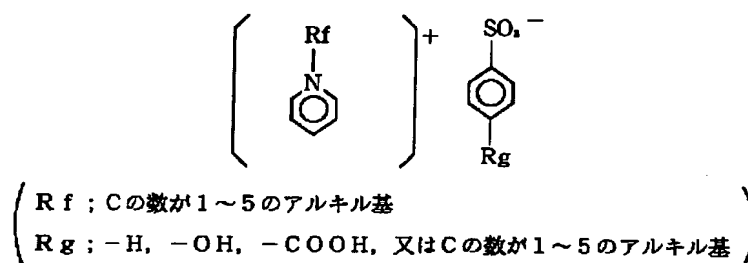
構造式 (A)



【0067】

構造式 (B)

【化3】



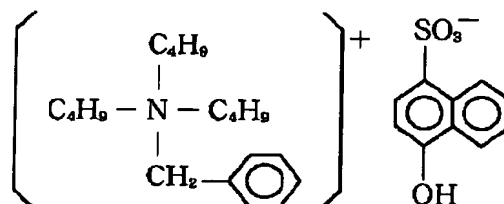
【0068】構造式 (A) 及び (B) で示される四級アンモニウム塩の中でも構造式 (A) - 1, - 2, 構造式 (B) - 1 で表わされる正荷電制御剤を使用することが、環境依存の少ない良好な帯電性を示すことから好ま

しい。

【0069】

【化4】

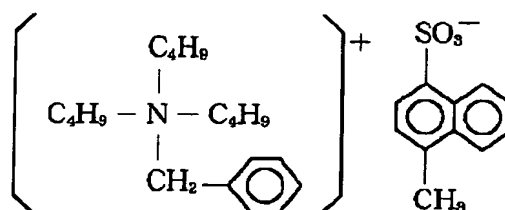
構造式 (A) - 1



【0070】

構造式 (A) - 2

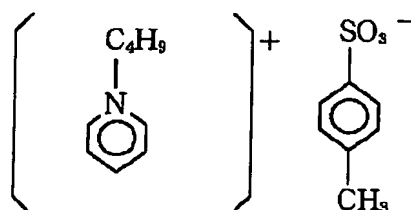
【化5】



【0071】

構造式 (B) - 1

【化6】



【0072】また正帯電性トナーにおいて結着樹脂の樹

脂成分として、正帯電特性を示す、メタクリル酸ジメチ

ルアミノメチルなどの含アミノカルボン酸エステル類を用いる場合、正荷電制御剤又は負荷電制御剤を必要に応じて使用する。

【0073】負帯電性トナーの場合、負荷電制御剤の使用量は、結着樹脂100重量部に対して、0.1~20重量部、好ましくは0.5~15重量部が望ましい。

【0074】正帯電性トナーにおいて樹脂成分として正帯電特性を示すメタクリル酸ジメチルアミノメチルなどの含アミノカルボン酸エステル類を用いない場合は、正荷電制御剤を結着樹脂100重量部に対して0.1~15重量部、好ましくは、0.5~10重量部使用することが望ましい。また含アミノカルボン酸エステル類を用いる場合は、環境依存性の少ない良好な帯電性をもたせる目的で必要に応じて、正荷電制御剤及び／又は負荷電制御剤を結着樹脂100重量部に対して0~10重量部、好ましくは0~8重量部用いることが望ましい。

【0075】さらに本発明のトナーにおいて、トナーの流動性を向上させる目的で、流動性向上剤を添加してもかまわない。

【0076】本発明に用いられる流動向上剤としては、流動性が添加前後を比較すると増加し得るものであれば、どのようなものでも使用可能である。

【0077】例えばフッ素系樹脂粉末、すなわちフッ化ビニリデン微粉末、ポリテトラフルオロエチレン微粉末など；又は脂肪酸金属塩、すなわちステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸鉛など；又は金属酸化物、すなわち酸化亜鉛粉末、酸化チタン微粉末、シリカ微粉末、これら金属酸化物にシランカップリング剤、チタンカップリング剤、シリコンオイルなどにより表面処理を施した表面処理金属酸化物などがある。

【0078】本発明に係る各物性値の測定方法を以下に述べる。

【0079】(1) ガラス転移温度  $T_g$  の測定：本発明においては、示差熱分析測定装置（DSC測定装置）、DSC-7（パーキンエルマー社製）を用いて測定する。

【0080】測定試料は5~20mg、好ましくは10mgを精密に秤量する。

【0081】これをアルミパン中に入れ、リファレンスとして空のアルミパンを用い、測定温度範囲30℃~200℃の間で、昇温速度10℃/minで常温常湿下で測定を行う。この昇温過程で、温度40~100℃の範囲におけるメインピークの吸熱ピークが得られる。

【0082】このときの吸熱ピークが出る前と出た後のベースラインの中間点の線と示差熱曲線との交点を本発明におけるガラス転移温度  $T_g$  とする。

【0083】(2) 重量平均分子量 ( $M_w$ )、数平均分子量 ( $M_n$ ) の測定：本発明においては、HLC-802A型（東洋ソーダ社製）を用いて  $M_w$  及び  $M_n$  を測定する。カラムは東洋ソーダ工業社製 TSK gel GMH

6×2を使用し、溶媒はTHFを用いる。検出器は、RI（屈折率）を使用し、試料は濃度0.5%で、注入量200μlで注入する。

【0084】試料の分子量は、試料の有する分子量分布を数種の短分散ポリスチレン標準試料により作製した検量線の数値とカウント数との関係から算出する。

【0085】検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、例えば、Pressure Chemical Co. 製或いは東洋ソーダ工業社製の分子量が  $6 \times 10^2$ ,  $2.1 \times 10^3$ ,  $4 \times 10^3$ ,  $1.75 \times 10^4$ ,  $5.1 \times 10^4$ ,  $1.1 \times 10^5$ ,  $3.9 \times 10^5$ ,  $8.6 \times 10^5$ ,  $2 \times 10^6$ ,  $4.48 \times 10^6$  のものを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。

【0086】(3) 水酸基価の測定：JIS K007に示される方法に準じて、下記方法により測定する。

【0087】200ml三角フラスコに試料6gを1mg単位で精秤し、無水酢酸/ピリジン=1/4の混合溶液を5mlホールピペットで加え、更にピリジン25mlをメスシリンダーで加える。三角フラスコに冷却器を取り付け、100℃のオイルバス中で90分反応させる。

【0088】蒸留水3mlを冷却器上部から加えてよく振とうし10分間放置する。冷却器をつけたまま三角フラスコをオイルバスから引き上げて放冷し、約30℃になれば冷却器上部口から少量のアセトン（10ml程度）で冷却器およびフラスコを洗浄する。THF50mlをメスシリンダーで加えフェノールフタレインのアルコール溶液を指示薬としてN/2KOH-THF溶液で50ml（目盛0.1ml）のビュレットを用いて中和滴定する。中和終点直前に中性アルコール25ml

（メタノール/アセトン=1/1容量比）を加え溶液が微紅色を呈するまで滴定を行う。同時に空試験も行う。

【0089】次いで、下式に従って水酸基価を求める。

【0090】

【数1】

$$\text{水酸基価 (mgKOH/g)} = \frac{(B-A) \times f \times 28.05}{S} + C$$

【0091】ここにA：本試験に要したN/2KOH-THF溶液のml数

B：空試験に要したN/2KOH-THF溶液のml数

f：N/2KOH-THF溶液の力価

S：試料採取量（g）

C：酸価またはアルカリ価。ただし酸価はプラスしアルカリ価はマイナスする。

【0092】2個の測定値の平均値を採用する。

【0093】(4) トナー粒度測定：粒度分布については、種々の方法によって測定できるが、本発明においてはコールターカウンターを用いて行った。

【0094】すなわち、測定装置としてはコールターカ



ウンター T A - I I 型 (コールター社製) を用い、個数平均分布、体積分布を出力するインターフェイス (日科機製) 及び C X - 1 パーソナルコンピュータ (キヤノン製) を接続し、電解液は 1 級塩化ナトリウムを用いて 1 % N a C l 水溶液を調製する。測定法としては前記電解水溶液 100 ~ 150 m l 中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を 0.1 ~ 5 m l 加え、さらに測定試料を 2 ~ 20 m g 加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約 1 ~ 3 分間分散処理を行い、前記コールターカウンター T A - I I 型により、アパチャーとして 100  $\mu$  m アパチャーを用いて、トナーの体積、個数を測定して 2 ~ 40  $\mu$  m の体積分布と個数分布とを算出した。それから本発明に係るところの、体積分布から求めた重量基準の重量平均径 (D<sub>4</sub>) (各チャンネルの中央値をチャンネルごとの代表値とする)、体積分布から求めた重量基準の粗粉量 (16.0  $\mu$  m 以上)、個数分布から求めた個数基準の微粉個数 (5.04  $\mu$  m 以下) を求めた。

【0095】 (5) 疎水化度測定: メタノール滴定試験は、疎水化された表面を有する酸化チタン微粉体の疎水化度を確認する実験的試験である。

【0096】 処理される酸化チタン微粉体の疎水化度を評価するために本明細書において規定される“メタノール滴定試験”は次の如く行う。供試酸化チタン微粉体 0.2 g を容量 250 m l の三角フラスコ中の水 50 m l に添加する。メタノールをビュレットから酸化チタンの全量が湿潤されるまで滴定する。この際フラスコ内の溶液はマグネチックスターラーで常時攪拌する。その終点は酸化チタン微粉体の全量が液体中に懸濁されることによって観察され、疎水化度は終点に達した際のメタノールおよび水の液状混合物中のメタノールの百分率として表わされる。

【0097】 本発明のポリエステル樹脂を得るための製造方法としては、例えば以下のごとくの方法による。

【0098】 まず線上の縮合体を形成せしめ、その過程で目標の酸価、水酸基価の 1.5 ~ 3 倍となるように分子量を調整し、かつ分子量が均一となるように従来よりもゆっくり、かつ徐々に縮合反応が進むように、例えば従来よりも低温かつ長時間反応せしめる、又は、エステル化剤を減少せしめる、又は、反応性の低いエステル化剤を用いる、又は、これらの方法を組み合わせて用いる、などにより、反応を制御する。その後、その条件下で架橋酸成分、及び必要に応じてエステル化剤をさらに加え、反応せしめ 3 次元縮合体を形成せしめる。さらに昇温し、分子量分布が均一になるようにゆっくり、長時間反応せしめ、架橋反応を進め、水酸基価が目標値まで低下した時反応を終了し、本発明のポリエステル樹脂を得る。

【0099】

【実施例】 以下実施例をもって本発明を詳細に説明す

る。

【0100】 (ポリエステル樹脂の製造例-1) テレフタル酸 2 m o l、オクチルコハク酸 1.09 m o l、ポリオキシプロピレン (2, 2) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン (以下、P. O. 変性ビスフェノール A と略す。) 3.4 m o l、ジブチル錫オキシド 0.01 g をガラス製 2 リットルの 4 つ口フラスコに入れ、温度計、攪拌棒、コンデンサー及び窒素導入管を取りつけマントルヒーター内においた。次にフラスコ内を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら徐々に昇温し、170℃で 5 時間反応せしめ、次いで 190℃に昇温し、4 時間反応せしめた。この時点で生成した樹脂の水酸基価は 63 であった。

【0101】 その後、トリメリット酸無水物 0.25 m o l 及びジブチル錫オキシド 0.08 g を加え、190℃でさらに 3 時間反応せしめ、さらに 200℃に昇温し、5 時間反応せしめ反応を終了し、本発明のポリエステル樹脂 (A) を得た。

【0102】 その時の水酸基価は 17.2 であり、ガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) 64℃、重量平均分子量 (M<sub>w</sub>) は 17000 であり、数平均分子量 (M<sub>n</sub>) は 6000 であり、その比 (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) は約 2.8 であった。

【0103】 (ポリエステル樹脂の製造例-2) イソフタル酸 2.1 m o l、ドデセニルコハク酸 1.2 m o l 及び P. O. 変性ビスフェノール A 3.4 m o l を製造例-1 と同様にして窒素雰囲気中で反応せしめた。次いで、トリメリット酸無水物 0.1 m o l、ジブチル錫オキシド 0.09 g を加え、180℃で反応を 5 時間行い、本発明のポリエステル樹脂 (B) を得た。

【0104】 この樹脂の水酸基価は 16.1、T<sub>g</sub> は 66℃、M<sub>w</sub> は 17000、M<sub>n</sub> は 6300 であり、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> は約 2.6 であった。

【0105】 (ポリエステル樹脂の製造例-3)

テレフタル酸	3.5 m o l
ドデセニルコハク酸	1.1 m o l
トリメリット酸	0.4 m o l
P. O. 変性ビスフェノール A	5 m o l
ジブチル錫オキシド	0.05 g

を用いて、製造例 1 と同様にして水酸基価 = 16.8、T<sub>g</sub> = 70℃、M<sub>w</sub> = 19000、M<sub>n</sub> = 9000、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 2.1 のポリエステル樹脂 (C) を得た。

【0106】 (ポリエステル樹脂の比較製造例-1)

テレフタル酸	2.0 m o l
ドデセニルコハク酸	2.6 m o l
トリメリット酸	0.4 m o l
P. O. 変性ビスフェノール A	5 m o l
ジブチル錫オキシド	0.1 g

を用い、製造例 2 と同様にして水酸基価 = 15.6、T<sub>g</sub> = 59℃、M<sub>w</sub> = 18000、M<sub>n</sub> = 5200、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 3.5 のポリエステル樹脂 (D) を得た。

## 【0107】（ポリエステル樹脂の比較製造例-2）

テレフタル酸	3.8 mol
ドデセニルコハク酸	1.1 mol
トリメリット酸	0.1 mol
P. O. 変性ビスフェノール A	5 mol
ジブチル錫オキシド	0.1 g

を用いて、製造例 2 と同様にして水酸基価=15.4、 $T_g=55^\circ\text{C}$ 、 $M_w=13000$ 、 $M_n=5000$ 、 $M_w/M_n=2.6$  のポリエステル樹脂 (E) を得た。

## 【0108】（ポリエステル樹脂の比較製造例-3）

テレフタル酸	2.5 mol
オクチルコハク酸	2.0 mol
トリメリット酸	0.5 mol
エチレングリコール	1 mol
P. O. 変性ビスフェノール A	4 mol
ジブチル錫オキシド	0.05 g

を用いて、製造例 1 と同様にして水酸基価=17.1、 $T_g=82^\circ\text{C}$ 、 $M_w=19000$ 、 $M_n=7800$ 、 $M_w/M_n=2.4$  のポリエステル樹脂 (F) を得た。

## 【0109】（ポリエステル樹脂の比較製造例-4）

イソフタル酸	25 mol
ドデセニルコハク酸	3 mol
トリメリット酸	2 mol
P. O. 変性ビスフェノール A	70 mol
ジブチル錫オキシド	0.05 g

を用いて、製造例 1 と同様にして水酸基価=25.6、 $T_g=61^\circ\text{C}$ 、 $M_w=14000$ 、 $M_n=5800$ 、 $M_w/M_n=2.4$  のポリエステル樹脂 (G) を得た。

## 【0110】（ポリエステル樹脂の比較製造例-5）

P. O. 変性ビスフェノール A 5.0 mol を四つ口フラスコに入れ攪拌器、コンデンサー、温度計、ガス導入管をセットし、マントルヒーター内に置いた。反応容器内を窒素ガス置換した後、内容物を  $50\sim 60^\circ\text{C}$  になる様にした時点で、テレフタル酸 3.5 mol、 $C_{12}$  のアルケニル基を置換したコハク酸 ( $C_{16}H_{30}O_4$ ) 1.1 mol、トリメリット酸 0.4 mol 及びジブチル錫オキシド 0.05 g を加えた。

【0111】この混合物系を  $210^\circ\text{C}$  に加熱攪拌した。

反応水を除去しつつ、約 5 時間経過した後、反応物を室温に冷却し、ポリエステル樹脂 (H) を得た。

【0112】反応条件として、モノマー成分を全量一度に仕込み、かつ反応温度が高く、また反応時間も短かったため、分子利用分布が本発明よりはブロードとなり、また平均分子量も低い値となった。それに関連して、水酸基価も 31 と高い値となった。

【0113】この時の  $M_w$  は 12000、 $M_n$  は 3100 となり、 $M_w/M_n$  は 3.9 であった。

【0114】（酸化チタンの製造例 1）親水性酸化チタン微粒子（粒径  $0.05\mu\text{m}$ 、 $BET\ 120\text{m}^2/\text{g}$ ）を水系中で混合攪拌しながら、処理剤として  $n$ -ブチルトリメトキシシランを水系中に分散させ固型分換算で酸化チタン微粒子の 20% となるように、粒子が合一しないよう室温下で添加混合した後、濾過、乾燥、解砕し、疎水化度 55%、平均粒径  $0.05\mu\text{m}$ 、 $400\text{nm}$  における透過率が 50% の酸化チタン微粒子 I を得た。

【0115】（酸化チタンの製造例 2、3）酸化チタンの製造例 1 において、処理剤として  $n$ -ブチルトリメトキシシランをそれぞれ 35 重量%、2 重量% 使用する以外は同様にして、表 1 に示すような物性を持つ酸化チタン II、III を得た。

【0116】（酸化チタンの製造例 4）酸化チタンの製造例 1 において、処理剤として  $25^\circ\text{C}$  における粘度が  $500\text{mm}^2/\text{S}$  のジメチルポリシロキサンを 20 重量% 使用する以外は同様にして、表 1 に示すような物性を持つ酸化チタン IV を得た。

【0117】（酸化チタンの製造例 5）酸化チタンの製造例 1 において、処理剤としてアミノ変性ポリシロキサンを 20 重量% 使用する以外は同様にして、表 1 に示すような物性を持つ酸化チタン V を得た。

【0118】（酸化チタンの比較製造例 1、2）酸化チタンの製造例 1 において、 $n$ -ブチルトリメトキシシランを使用しない場合、45 重量% 使用した場合、それぞれについて表 1 に示すような物性を持つ酸化チタン VI、VII を得た。

【0119】

【表 1】

表1 酸化チタン

酸化チタン No.	処理剤	処理量 (重量%)	疎水化度 (%)	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	光透過率 (%)
I(7ナターゼ型)	n-ブチルトリメトキシシラン	20	55	0.05	50
II(7ナターゼ型)	n-ブチルトリメトキシシラン	35	80	0.17	40
III(7ナターゼ型)	n-ブチルトリメトキシシラン	2	40	0.18	40
IV(7ナターゼ型)	ジメチルポリシロキサン	20	50	0.08	45
V(7ナターゼ型)	アミノ変性ポリシロキサン	20	45	0.08	45
VI(7ナターゼ型)	なし	—	親水性	0.20	30
VII(7ナターゼ型)	n-ブチルトリメトキシシラン	45	80	0.25	25

## 【0120】

(トナーの製造例1)

ポリエステル樹脂 (A)

100重量部

銅フタロシアニン顔料

4.0重量部

3, 5-ジターシャリーブチルサリチル酸クロム錯体

4.0重量部

をロールミルにより、熔融混練し、冷却後、粗粉碎、微粉碎、分級し、分級品(1)を得た。これに流動向上剤として酸化チタンIを分級品(1)の100重量部に対して1.0重量部外添添加してTg62℃、重量平均粒径8 $\mu\text{m}$ のトナー(a)を得た。

チタンIIを外添添加する以外はトナー製造例1と同様にしてトナー(b)を得た。

【0122】(トナーの製造例3, 4)分級品(1)に酸化チタンIII, IVを外添添加し、それぞれトナー(c), (d)を得た。

【0121】(トナーの製造例2)分級品(1)に酸化


【0123】

(トナーの製造例5)

ポリエステル樹脂 (A)

100重量部

【0124】

構造式(A) (Ra~Rd = -CH<sub>2</sub>-, Re = H)  
で示される第四級アンモニウム塩

2重量部

カーボンブラック

10重量部

を分級品素材(分級品(2))として用い、更に酸化チタンVを使用する以外はトナー製造例1と同様の手法でTg62℃、重量平均粒径8 $\mu\text{m}$ のトナー(e)を得

た。

【0125】

(トナーの製造例6)

ポリエステル樹脂 (B)

100重量部

銅フタロシアニン顔料

4.0重量部

3, 5-ジターシャリーブチルサリチル酸クロム錯体

4.0重量部

を分級品素材(分級品(3))として用いる以外はトナー製造例1と同様の手法でTg64℃、重量平均粒径8

$\mu\text{m}$ のトナー(f)を得た。

【0126】

(トナーの製造例7)

ポリエステル樹脂 (C)

100重量部

銅フタロシアニン顔料

4.0重量部

3, 5-ジターシャリーブチルサリチル酸クロム錯体

4.0重量部

を分級品素材(分級品(4))として用いる以外はトナー製造例1と同様の手法でTg67℃、重量平均粒径8

$\mu\text{m}$ のトナー(g)を得た。

【0127】(トナーの比較製造例1, 2)分級品

(1)に酸化チタンV I, V I Iを外添し、それぞれトナ－(h), (i)を得た。 【0128】

(トナーの比較製造例3)

ポリエステル樹脂(D) 100重量部  
銅フタロシアニン顔料 4.0重量部  
3,5-ジターシャリーブチルサリチル酸クロム錯体 4.0重量部

を分級品素材(分級品(5))とする以外はトナーの製造例1と同様の手法でTg57℃、重量平均粒径8μmのトナー(j)を得た。 【0129】

(トナーの比較製造例4)

ポリエステル樹脂(E) 100重量部  
銅フタロシアニン顔料 4.0重量部  
3,5-ジターシャリーブチルサリチル酸クロム錯体 4.0重量部

を分級品素材(分級品(6))とする以外はトナーの製造例1と同様の手法でTg54℃、重量平均粒径8μmのトナー(k)を得た。 【0130】

(トナーの比較製造例5)

ポリエステル樹脂(F) 100重量部  
銅フタロシアニン 4.0重量部  
3,5-ジターシャリーブチルサリチル酸クロム錯体 4.0重量部

を分級品素材(分級品(7))とする以外はトナー製造例1と同様の手法でTg81℃、重量平均粒径8μmのトナー(l)を得た。 【0131】

(トナーの比較製造例6)


ポリエステル樹脂(G) 100重量部  
銅フタロシアニン 4.0重量部  
3,5-ジターシャリーブチルサリチル酸クロム錯体 4.0重量部

を分級品素材(分級品(8))とする以外はトナー製造例1と同様の手法でTg60℃、重量平均粒径8μmのトナー(m)を得た。 【0132】

(トナーの比較製造例7)

ポリエステル樹脂(H) 100重量部

【0133】

構造式(A) (Ra~Rd = -CH<sub>2</sub>-, Re = H)  
で示される第四級アンモニウム塩 2重量部

カーボンブラック

10重量部

を分級品素材(分級品(9))とする以外はトナー製造例1と同様の手法でTg52℃、重量平均粒径8μmのトナー(n)を得た。

【0134】実験は、キヤノン製レーザービームプリンター(LBP-8AJII)の現像器を改造し、また本体のプロセススピードを変更して行なった。

【0135】図1~図4に本発明における現像器の構成を示す。

#### 【0136】実施例1

図1に示した現像器(ブレード材質:4ナイロンをコートした厚さ2mmのウレタンゴム)およびトナー(a)を用い、プロセススピード120mm/secで温度32.5℃/湿度90%的环境下にて画像を出力したところ、2000枚までスリーブあるいはブレードへのトナー融着は認められず、マクベス画像濃度も画質も安定していた。

【0137】次に、温度23℃/湿度10%の低湿環境

下で画像を出力したところ、2000枚まで画質、画像濃度共に安定していた。

#### 【0138】実施例2

図2に示した現像器(ブレード材質:4ナイロンをコートした厚さ1mmのウレタンゴム)およびトナー(a)を用い、実施例1と同様の実験を行なったところ、高温/高湿下でも2000枚までスリーブあるいはブレードへのトナー融着は認められず、高湿下および低湿下のいずれにおいても画質、画像濃度共に安定していた。

#### 【0139】実施例3

図2に示した現像器のブレード材質を厚さ1mmの6ナイロンテープを貼った厚さ1ミリのウレタンゴムに変更する以外は実施例2と同様の実験を行なったところ、高温/高湿下でも2000枚までスリーブあるいはブレードへのトナー融着は認められず、高湿下、低湿下のいずれにおいても画質、画像濃度共に安定していた。

#### 【0140】実施例4,5

図3、図4に示した現像器（図3のブレード材質：厚さ1mmのナイロンゴム、掻きとり用弾性ローラー：シリコンゴムローラー、図4のローラー材質：シリコンゴムローラー）およびトナー（a）を用い実施例1と同様の実験を行なったところ、高温／高湿下においても2000枚までスリーブあるいはブレードへのトナー融着は認められず、高湿下、低湿下のいずれにおいても画質、画像濃度共に安定していた。

#### 【0141】実施例6～8

トナー（b）～（d）を用い、実施例1と同様の実験を行なったところ、いずれの場合も高温／高湿下におけるトナー融着は画出し2000枚まで見られなかった。

【0142】トナー（b）については低湿下で画像濃度の低下が（初期1.49→画出し2000枚後1.43）、トナー（c）については高湿下で画像濃度の上昇が（初期1.48→2000枚後1.58）見られたが問題ないレベルであり、トナー（b）～（d）いずれについても高湿下、低湿下ともに画質は安定していた。

#### 【0143】実施例9

トナー（e）を用い、市販の電子写真複写機FC-511（キヤノン社製）において図2と同様の構成に改造された現像器にシリコンゴムブレードを用いて実施例1と同様の実験を行なったところ、2000枚までスリーブあるいはブレードへのトナー融着は認められず、高湿下、低湿下のいずれにおいても画質、画像濃度共に安定していた。

#### 【0144】実施例10

トナー（f）を用い、実施例1と同様の実験を行なったところ、高温／高湿下、常温低湿下のいずれにおいても2000枚までスリーブあるいはブレードへのトナー融着は認められず、画像濃度、画質共に安定していた。

#### 【0145】実施例11

トナー（f）を用い、ブレード材質としてナイロンゴムのかわりに厚さ1mmのウレタンゴムを用いる他は実施例1と同様の実験を行なったところ、高温／高湿下において2000枚の時点でブレード表面にトナーが付着していたが、手で簡単に拭きとれる程度のものであった。画像上は、高湿下及び低湿下のいずれにおいても問題なかった。

#### 【0146】実施例12

トナー（g）を用い、実施例1と同様の実験を行なったところ、いずれの環境下でも2000枚までスリーブあるいはブレードへのトナー融着は認められず、画像濃度、画質共に安定していた。

#### 【0147】比較例1

トナー（h）を用い、実施例1と同様の実験を行なったところ、高温／高湿下において1500枚付近から画像濃度が上昇した（初期1.50→画出し2000枚後1.64）。これは酸化チタンが親水性のため帯電量が低下したものと考えられる。トナー融着は見られなかつ

た。

#### 【0148】比較例2

トナー（i）を用い、実施例1と同様の実験を行なったところ、低湿下における画像濃度が500付近から低下していった（初期1.44→2000枚後1.31）。ハーフトーン部の再現性もあまり良くなく、OHPの画像も多少くすんでいた。疎水化度が高く、また、酸化チタンの粒径が大きいため流動性が低く、光透過性も劣るためと考えられる。トナー融着は見られなかった。

#### 【0149】比較例3

トナー（j）を用い、実施例1と同様の実験を行なったところ、高温／高湿下において1500枚付近からスリーブ回転に必要なトルクが上がり出した。2000枚後スリーブおよびブレード表面を観察したところ、わずかにトナー融着が認められた。また常温下において得られたOHPの画像も多少くすんでいた。直鎖状酸成分が多いためトナーのシャープメルト性が低下し、定着したトナー表面上が平滑でないため光が散乱し、光透過性が低下したと思われる。

#### 【0150】比較例4

トナー（k）を用い、実施例1と同様の実験を行なったところ、高温／高湿下において1500枚付近からスリーブ回転に必要なトルクが上がり出した。2000枚後スリーブおよびブレードを表面観察したところ、わずかにトナー融着が認められた。トナーのTgが低いためと思われる。

#### 【0151】比較例5

トナー（l）を用い、実施例1と同様の実験を行なったところ、高温／高湿下でも2000枚までスリーブあるいはブレードへのトナー融着は認められなかったが、常温下において得られた定着画像を折り曲げたところトナーのはがれがひどく、OHP画像もくすんでいた。トナーTgが高く定着性が悪いためと思われる。

#### 【0152】比較例6

トナー（m）を用い、実施例1と同様の実験を行なったところ、高温／高湿下において2000枚までスリーブあるいはブレードへのトナー融着は認められなかったが、1500枚付近から画像濃度が上がり出した。トナー中のアルコールのOH基の残量が多く、吸湿性が高いためトナー帯電量が低下したことによるものと思われる。常温／低湿下においては問題なかった。

#### 【0153】比較例7

トナー（n）を用い、実施例9と同様の実験を行なったところ、高温／高湿下において1500枚付近からスリーブ回転のトルクが上がりだし、画像濃度も上がり出した。2000枚後スリーブおよびブレード表面にトナー融着が発生していた。

【0154】トナー中のアルコールのOH基の残量が多く、吸湿性が高いためトナー帯電量が低下したことにより画像濃度が上昇し、Tgが低いいためトナー融着が発生

したものと思われる。

【0156】

【0155】以上の結果を表2にまとめて示す。

【表2】

表 2

	ポリエステル樹脂						トナー				評価結果				
	樹脂	OH価	Tg (°C)	Mw	Mn	Mw/Mn	トナー	トナー Tg (°C)	分級品	酸化チタン	ハーフトーン再現性	スリーブ、弾性体融着	画像濃度	OHP光透過性	紙上定着性
実施例1~5	(A)	17.2	64	17000	6000	2.8	(a)	62	(1)	I	○	○	○	○	○
実施例6	(A)	17.2	64	17000	6000	2.8	(b)	62	(1)	II	○	○	低温下○△	○	○
実施例7	(A)	17.2	64	17000	6000	2.8	(c)	62	(1)	III	○	○	高温下○△	○	○
実施例8	(A)	17.2	64	17000	6000	2.8	(d)	62	(1)	IV	○	○	○	○	○
実施例9	(A)	17.2	64	17000	6000	2.8	(e)	62	(2)	VII	○	○	○	○	○
実施例10,11	(B)	16.1	66	16000	6100	2.6	(f)	64	(3)	I	○	○△	○	○	○
実施例12	(C)	16.8	70	19000	9000	2.1	(g)	67	(4)	I	○	○	○	○	○
比較例1	(A)	17.2	64	17000	6000	2.8	(h)	62	(1)	V	○	○	高温下△	○	○
比較例2	(A)	17.2	64	17000	6000	2.8	(i)	62	(1)	VI	△	○	低温下△	△	○
比較例3	(D)	15.6	59	18000	5200	3.5	(j)	57	(5)	I	○	△	○	△	○
比較例4	(E)	15.4	55	13000	5000	2.6	(k)	54	(6)	I	○	△	○	○	○
比較例5	(F)	17.1	82	19000	7800	2.4	(l)	81	(7)	I	○	○	○	×	×
比較例6	(G)	25.6	61	14000	5800	2.4	(m)	60	(8)	I	○	○	高温下×	○	○
比較例7	(H)	31	54	12000	3100	3.9	(n)	52	(9)	I	○	×	高温下×	○	○

○：良好，○△：実用上問題無し，△：実用上問題有り，×：問題多い

【0157】

【発明の効果】本発明によれば、特定のモノマー成分から構成されるポリエステル樹脂から成る、T<sub>g</sub>が55℃以上80℃以下の非磁性一成分トナーに特定の処理を施した酸化チタンを添加することにより、弾性ブレードあるいは弾性ローラーを用いた現像方法において高温／高湿及び常温／低湿いずれの環境下でも、安定した画質の画像を長期にわたって得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例における現像器の構成図の一例を示す。

【図2】実施例における現像器の構成図の他の例を示す。

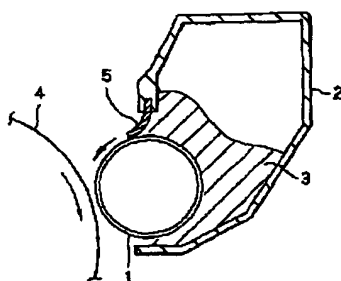
【図3】実施例における現像器の構成図の他の例を示す。

【図4】実施例における現像器の構成図の他の例を示す。

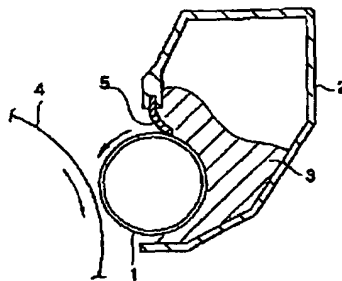
【符号の説明】

- 1 スリーブ
- 2 ホッパー
- 3 トナー
- 4 ドラム
- 5 弾性ブレード又は弾性ローラー
- 6 トナー掻き取り用弾性ローラー

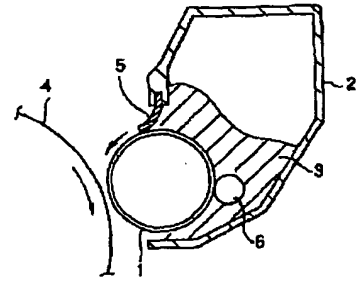
【図1】



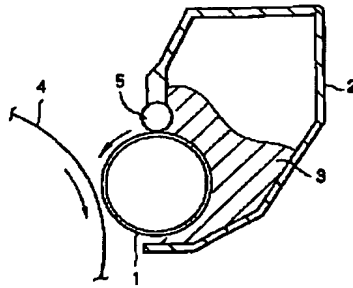
【図2】



【図3】



【図 4】



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
【部門区分】第6部門第2区分  
【発行日】平成13年1月26日(2001. 1. 26)

【公開番号】特開平7-295293  
【公開日】平成7年11月10日(1995. 11. 10)  
【年通号数】公開特許公報7-2953  
【出願番号】特願平6-109098  
【国際特許分類第7版】

G03G 9/087  
9/08

【F I】

G03G 9/08 331  
371  
374

【手続補正書】

【提出日】平成11年11月11日(1999. 11. 11)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の名称】 非磁性一成分用トナー及び画像形成方法

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 現像剤担持体と対向して弾性体から成るブレードあるいはローラーが当接されている乾式非磁性一成分現像装置に用いられる、少なくとも着色剤及び結着樹脂を含有するトナーにおいて、該結着樹脂が、下記成分(a)イソフタル酸、テレフタル酸及びその誘導体より選ばれた2価の芳香族系酸成分(a)を全モノマー量の25~35mol%、(b)トリメリット酸及びその誘導体より選ばれた3価の芳香族系酸成分(b)を全モノマー量の2~4mol%、(c)ドデセニルコハク酸、オクチルコハク酸及びその無水物より少なくとも選ばれた2価の酸成分(c)を全モノマー量の12~18mol%、(d)プロポキシ化、又は/及びエトキシ化したエーテル化ジフェノール成分(d)を全モノマー量の45~60mol%、を少なくとも含有する単量体組成物から生成されたポリエステル樹脂を含有し、該ポリエステル樹脂の水酸基価が10~20mg KOH/gであり、重量平均分子量が13000~20000であり、数平均分子量が5000~8000であり、重量平

均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn)の比が2~3.5であり、T<sub>g</sub>が55℃以上80℃以下であり、該トナーが、少なくとも表面を疎水化処理された酸化チタンが添加されていることを特徴とする非磁性一成分用トナー。

【請求項2】 前記酸化チタンが、水系中で表面処理されたアナターゼ型あるいはルチル型いずれかの酸化チタンであることを特徴とする請求項1に記載のトナー。

【請求項3】 前記酸化チタンが、酸化チタン100重量部当たり0.1~40重量部のケイ素化合物で表面処理されたアナターゼ型あるいはルチル型いずれかの酸化チタンであることを特徴とする請求項1又は2に記載のトナー。

【請求項4】 前記酸化チタンが、平均粒径0.01~0.2μm、疎水化度が40~80%、400nmにおける光透過率が40%以上であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載のトナー。

【請求項5】 現像剤担持体と対向して弾性体から成るブレードあるいはローラーが当接されている乾式非磁性一成分現像装置により現像を行う現像工程を有する画像形成方法において、

現像に用いられるトナーが少なくとも着色剤及び結着樹脂を含有する非磁性一成分用トナーであり、該結着樹脂が、下記成分(a)イソフタル酸、テレフタル酸及びその誘導体より選ばれた2価の芳香族系酸成分(a)を全モノマー量の25~35mol%、(b)トリメリット酸及びその誘導体より選ばれた3価の芳香族系酸成分(b)を全モノマー量の2~4mol%、(c)ドデセニルコハク酸、オクチルコハク酸及びその無水物より少なくとも選ばれた2価の酸成分(c)を全モノマー量の12~18mol%、(d)プロポキシ化、又は/及びエトキシ化したエーテル化ジフェノール成分(d)を全モノマー量の45~60mol%、を少なくとも含



有する単量体組成物から生成されたポリエステル樹脂を含有し、該ポリエステル樹脂の水酸基価が $10 \sim 20 \text{ mg KOH/g}$ であり、重量平均分子量が $13000 \sim 20000$ であり、数平均分子量が $5000 \sim 8000$ であり、重量平均分子量 ( $M_w$ ) / 数平均分子量 ( $M_n$ ) の比が $2 \sim 3.5$ であり、 $T_g$ が $55^\circ\text{C}$ 以上 $80^\circ\text{C}$ 以下であり、

該トナーが、少なくとも表面を疎水化処理された酸化チタンが添加されたトナーであることを特徴とする画像形成方法。

【請求項6】 前記酸化チタンが、水系中で表面処理されたアナターゼ型あるいはルチル型いずれかの酸化チタンであることを特徴とする請求項5に記載の画像形成方法。

【請求項7】 前記酸化チタンが、酸化チタン100重量部当たり0.1～40重量部のケイ素化合物で表面処理されたアナターゼ型あるいはルチル型いずれかの酸化チタンであることを特徴とする請求項5又は6に記載の画像形成方法。

【請求項8】 前記酸化チタンが、平均粒径 $0.01 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 、疎水化度が $40 \sim 80\%$ 、 $400 \text{ nm}$ における光透過率が $40\%$ 以上であることを特徴とする請求項5乃至7のいずれかに記載の画像形成方法。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正内容】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷等における静電荷像を現像するための非磁性一成分用トナー及び画像形成方法に関する。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正内容】

【0021】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、上記の問題点を解決し、弾性ブレードあるいは弾性ローラーを用いた現像方法において安定した画質の画像を、環境に左右されことなく長期にわたって得ることができる非磁性一成分用トナー及び画像形成方法を提供することにある。

【手続補正5】

【補正対象 書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正内容】

【0022】

【課題を解決するための手段及び作用】 現像剤担持体と対向して弾性体から成るブレードあるいはローラーが当接されている乾式非磁性一成分現像装置に用いられる、少なくとも着色剤及び結着樹脂を含有するトナーにおいて、該結着樹脂が、下記成分 (a) イソフタル酸、テレフタル酸及びその誘導体より選ばれた2価の芳香族系酸成分 (a) を全モノマー量の $25 \sim 35 \text{ mol}\%$ 、(b) トリメリット酸及びその誘導体より選ばれた3価の芳香族系酸成分 (b) を全モノマー量の $2 \sim 4 \text{ mol}\%$ 、(c) ドデセニルコハク酸、オクチルコハク酸及びその無水物より少なくとも選ばれた2価の酸成分 (c) を全モノマー量の $12 \sim 18 \text{ mol}\%$ 、(d) プロポキシ化、又はノ及びエトキシ化したエーテル化ジフェノール成分 (d) を全モノマー量の $45 \sim 60 \text{ mol}\%$ 、を少なくとも含有する単量体組成物から生成されたポリエステル樹脂を含有し、該ポリエステル樹脂の水酸基価が $10 \sim 20 \text{ mg KOH/g}$ であり、重量平均分子量が $13000 \sim 20000$ であり、数平均分子量が $5000 \sim 8000$ であり、重量平均分子量 ( $M_w$ ) / 数平均分子量 ( $M_n$ ) の比が $2 \sim 3.5$ であり、該トナーの $T_g$ が $55^\circ\text{C}$ 以上 $80^\circ\text{C}$ 以下で、より好ましくは $60^\circ\text{C}$ 以上 $75^\circ\text{C}$ 以下であり、該トナーが、特定の表面処理を施され特定の物性値を持つ酸化チタンが添加されていることで、前述の問題点を全て解決することができる。また、現像剤担持体と対向して弾性体から成るブレードあるいはローラーが当接されている乾式非磁性一成分現像装置により現像を行う現像工程を有する画像形成方法において、上記構成のトナーを用いることで、前述の問題点を全て解決することができる。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0046

【補正方法】変更

【補正内容】

【0046】 本発明において酸化チタンの処理方法としては、水系中で酸化チタンを機械的に一次粒子径となるように分散しながら処理剤を水系中に添加し、処理する方法が効果的であり、溶剤を使用しない点でも好ましい。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0098

【補正方法】変更

【補正内容】

【0098】 まず線状の縮合体を形成せしめ、その過程で目標の酸価、水酸基価の $1.5 \sim 3$ 倍となるように分子量を調整し、かつ分子量が均一となるように従来よりもゆっくり、かつ徐々に縮合反応が進むように、例えば従来よりも低温かつ長時間反応せしめる、又は、エステル化剤を減少せしめる、又は、反応性の低いエステル化

剤を用いる、又は、これらの方法を組み合わせて用いる、などにより、反応を制御する。その後、その条件下で架橋酸成分、及び必要に応じてエステル化剤をさらに加え、反応せしめ3次元縮合体を形成せしめる。さらに

昇温し、分子量分布が均一になるようにゆっくり、長時間反応せしめ、架橋反応を進め、水酸基価が目標値まで低下した時反応を終了し、本発明のポリエステル樹脂を得る。

**NON-MAGNETIC ONE COMPONENT TONER**

Patent Number: JP7295293  
Publication date: 1995-11-10  
Inventor(s): TAKIGUCHI TAKESHI; others: 02  
Applicant(s): CANON INC  
Requested Patent: ☐ JP7295293  
Application Number: JP19940109098 19940426  
Priority Number(s):  
IPC Classification: G03G9/087; G03G9/08  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PURPOSE:** To obtain stable pictures over a long period of time without being influenced by environment in a developing process using an elastic blade or an elastic roller.

**CONSTITUTION:** A binding resin of a toner containing the binding resin and a colorant is incorporated with a polyester resin formed from a monomer composition containing at least (a) bivalent arom. acid content selected from isophthalic acid, terephthalic acid and their derivatives, (b) trivalent arom. acid component selected from trimellitic acid and its derivatives, (c) bivalent acid component at least selected from dodecyl succinic acid, octyl succinic acid and their anhydride and (d) propoxified or/and ethoxilated etherified diphenol component, and in this polyester resin, hydroxy value is 10-20, Mw is 13000-20000, Mn 5000-8000, Mw/Mn is 2-3.5 and Tg is  $\geq 55$  deg.C to  $\leq 80$  deg.C, and titanium oxide whose surface is at least subjected to hydrophobic treatment is added to this toner.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2